

durch die von den Autoren erwähnte zerstörende Wirkung der H_2O_2 auf die Katalase.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Nachschrift von R. Schwarz und W. Friedrich.

(Eingegangen am 14. Juni 1922.)

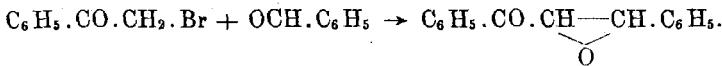
Wir möchten uns der Ansicht des Hrn. Kailan, daß es sich bei der katalytischen Zersetzung des hochprozentigen Hydroperoxyds um eine bimolekulare Reaktion handelt, auf Grund des oben geschilderten Befundes anschließen. Daß wir den bei 30-proz. Hydroperoxyd vom monomolekularen Typus abweichenden Verlauf übersahen, erklärt sich daraus, daß wir unser Hauptaugenmerk der photochemischen Seite des Vorgangs zuwendeten.

Freiburg i. B., 12. Juni 1922.

276. K. Hugo Bauer und Fritz Werner:
Über die Kondensation von α -Halogen-ketonen mit Aldehyden.

(Eingegangen am 1. Juli 1922.)

O. Widman¹⁾ hat ω -Brom- oder ω -Chlor-acetophenon mit Aldehyden unter Verwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel kondensiert und dabei unter Eliminierung des Halogens Benzoyl-oxidoäthane erhalten, z. B.:

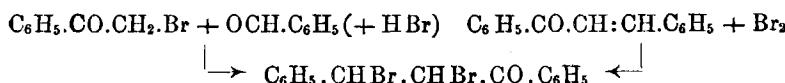


Es hat sich nun gezeigt, daß die Kondensation auch in normaler Weise ohne Entfernung des Halogens möglich ist, wenn man dieselbe mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff ausführt. Die Verwendung dieser Säuren als Kondensationsmittel lag nahe, da ja schon lange bekannt ist, daß sich Aldehyde mit reaktionsfähigen CH_2 - oder CH_3 -Gruppen unter dem Einflusse von Halogenwasserstoff kondensieren lassen. In dem vorliegenden Falle handelte es sich um die Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels; als solches hat sich der Eisessig sehr gut bewährt. Diese Art der Kondensation wurde in erster Linie an ω -Brom-acetophenon und einigen substituierten ω -Chlor-acetophenonen studiert und dann auch auf das Mono-chlor-aceton ausgedehnt. In allen bis jetzt untersuchten Fällen dürfte die Reaktion zu α, β -ungesättigten α -Halogen-ketonen

¹⁾ B. 49, 477 [1916].

führen, doch bleibt dieselbe nicht immer dabei stehen, indem diese ungesättigten Ketone Halogenwasserstoff addieren und in α, β -Di-halogen-ketone übergehen.

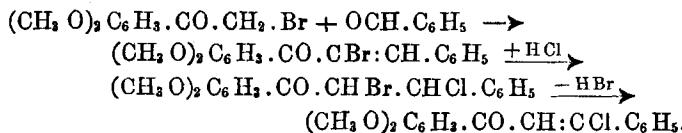
Das einfachste Beispiel dieser Art ist die Kondensation von Benzaldehyd mit ω -Brom-acetophenon mittels Bromwasserstoff-Eisessig, welche in alkalischer Reaktion zu dem oben erwähnten Oxidoäthanderivat führt. Wir erhielten auf diese Weise das schon bekannte Chalkon-dibromid, das auch durch Addition von Brom an das Chalkon entsteht:



Ebenso geht die Reaktion zwischen Piperonal und ω -Brom-acetophenon. Wir haben das Reaktionsprodukt mit dem aus Piperonal-acetophenon und Brom erhältlichen Dibromid verglichen und völlige Identität nachweisen können.

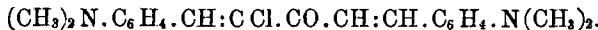
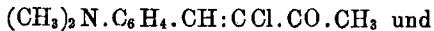
Auch aus ω -Chlor-acetoveratron und Benzaldehyd wird mit Chlorwasserstoff-Eisessig das Dimethoxy-chalkon-dichlorid, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO.CHCl.CHCl.C}_6\text{H}_5$, erhalten.

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf ω -Brom-aceto-veratron in Chlorwasserstoff-Eisessig hatten wir Schwierigkeiten, ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristallisieren des Reaktionsproduktes zu finden. Wir benutzten deshalb Pyridin und erhielten hierbei eine schön krystallisierende Verbindung, welche aber nach der Analyse weder das erwartete Dimethoxy-brom-chalkon, noch das aus diesem durch Addition von Chlorwasserstoff entstehende Dimethoxy-chalkon-chlorobromid war, sondern das Chlor-dimethoxy-chalkon, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO.CH:CCl.C}_6\text{H}_5$. Dieser Reaktionsverlauf kann nur dadurch erklärt werden, daß sich primär das Dimethoxy-brom-chalkon gebildet hat, daß dieses dann Chlorwasserstoff addierte und daß unter dem bekannten Einfluß des Pyridins eine HBr-Abspaltung eingetreten ist, welche zu dem Dimethoxy-chlor-chalkon geführt hat:



Kondensiert man ω -Chlor-acetoveratron mit *p*-Dimethyl-amino-benzaldehyd in der angegebenen Weise mit Chlorwasserstoff-Eisessig, so erhält man Dimethoxy-*p*-dimethylamino-chlor-chalkon. Da dieses Produkt aus Alkohol umkristallisiert wurde, so ist anzunehmen, daß der Kondensation keine Addition von

HCl gefolgt ist. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man Monochlor-aceton mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert. Allerdings erhält man in diesem Falle ein Gemisch von zwei Kondensationsprodukten, von denen das eine aus einem Mol. Benzaldehyd und einem Mol. Monochlor-aceton, das andere aus zwei Mol. Benzaldehyd und einem Mol. Monochlor-aceton entstanden ist:



Beide können durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden.

In dem α -[*p*-Dimethylamino-benzal]- α -chlor-aceton ist nun das Chloratom, wie zu erwarten, so fest gebunden, daß man eine weitere Kondensation in alkalischer Lösung ausführen kann. Auf diese Weise kann man durch Kondensation mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd zu demselben α , α' -Bis-[*p*-dimethylamino-benzal]- α -chlor-aceton gelangen, das auch, wie oben ausgeführt, bei der sauren Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Monochlor-aceton neben dem [Dimethylamino-benzal]-chlor-aceton entsteht. Mit anderen Aldehyden wurden die entsprechenden substituierten Di-benzal-chlor-acetone erhalten, z. B. mit Benzaldehyd das α -Benzal- α '-[*p*-dimethylamino-benzal]- α' -chlor-aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CCl.CO.CH:CH.C}_6\text{H}_5$, mit Piperonal das α -[*p*-Dimethylamino-benzal]- α' -piperonal- α -chlor-aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CCl.CO.CH:CH.C}_6\text{H}_5:\text{O}_2\text{CH}_2$.

Alle diese Verbindungen sind tief rot gefärbt, werden von verd. Mineralsäuren farblos gelöst und zeigen mit konz. Schwefelsäure starke Halochromie, besonders das Piperonal-Derivat ist durch eine tief violettrote Halochromie ausgezeichnet. Die Reaktion soll auf andere Ketone ausgedehnt werden.

Beschreibung der Versuche.

Chalkon-dibromid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CHBr.CHBr.C}_6\text{H}_5$.

10 g ω -Brom-acetophenon werden in 30 ccm Eisessig gelöst, 3 g Benzaldehyd und 30 ccm Eisessig-Bromwasserstoff zugegeben und das Gemisch in einer gut verschlossenen Flasche öfters umgeschüttelt. Nach 1—2-stündigem Stehen war die tief dunkelrote Flüssigkeit nahezu völlig zu einem Brei erstarrt. Nach dem Absaugen wurde der Rückstand aus viel Alkohol umkristallisiert. Rein weiße, kleine Krystallnadelchen vom Schmp. 158—159°. Für das Chalkon-dibromid wird in der Literatur der Schmp. 157.5° angegeben.

0.1600 g Sbst.: 0.1629 g Ag Br.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OBr}_2$. Ber. Br 43.47. Gef. Br 43.33.

3'.4'-Methylenedioxy-chalkon-dibromid,
 $C_6H_5.CO.CHBr.CHBr.C_6H_3:O_2CH_2.$

6.0 g ω -Brom-acetophenon und 4.2 g Piperonal werden in 50 ccm Eisessig gelöst und hierzu 20 ccm 25-proz. Bromwasserstoff-Eisessig zugegeben. Nach ca. 12 Stdn. hat sich eine krystallinische Abscheidung gebildet, von der abfiltriert wurde. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus einem Gemisch von gleichen Teilen Ligroin und Benzol wird das Methylenedioxy-chalkon-dibromid als farblose Blättchen vom Schmp. 152° erhalten.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man 3 g Methylenedioxy-chalkon, aus Piperonal und Acetophenon hergestellt, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 1.1 ccm Brom tropfenweise versetzt.

0.1505 g Sbst.: 0.1360 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2Br_2.$ Ber. Br 38.8. Gef. Br 38.45.

3.4-Dimethoxy-chalkon-dichlorid,
 $(CH_3O)_2C_6H_3.CO.CHCl.CHCl.C_6H_5.$

In 50 ccm Eisessig werden 3 g ω -Chlor-acetoveratron und 15 g Benzaldehyd eingetragen; nachdem alles gelöst ist, wird bis zur Sättigung trocknes Salzsäure-Gas eingeleitet. Die hellbraun gefärbte Lösung wird nach 6-tägigem Stehen in viel Wasser gegossen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich hierbei als ein hellgelbes Harz am Boden des Becherglases ab, das bald erstarrt und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthylalkohol, zuletzt aus Methylalkohol unter Verwendung von Tierkohle als farblose Schuppen vom Schmp. 133—135° erhalten wird. Löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther.

0.1445 g Sbst.: 0.1209 g AgCl.

$C_{17}H_{16}O_3Cl_2.$ Ber. Cl 21.0. Gef. Cl 20.7.

3.4-Dimethoxy-4'-dimethylamino- α -chlor-chalkon,
 $(CH_3O)_2C_6H_3.CO.CCl:CH.C_6H_4.N(CH_3)_2.$

3 g ω -Cblor-acetoveratron und 2 g p -Dimethylamino-benzaldehyd werden in 50 ccm Eisessig gelöst und trocknes Salzsäure-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach sechstätigem Stehen wird in viel Wasser gegossen und die Säure mit Soda abgestumpft. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in Form von gelben Flocken aus, welche aus verd. Alkohol als intensiv gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 129—130° krystallisieren. Löslich in Alkohol, Äther, leicht in Benzol und Aceton.

0.1600 g Sbst.: 0.3896 g CO₂, 0.0759 g H₂O. — 0.1426 g Sbst.: 0.0566 g AgCl.

$C_{19}H_{20}O_3NCl$. Ber. C 66.08, H 5.79, Cl 10.29.
Gef. » 66.40, » 5.31, » 9.82.

3.4-Dimethoxy- α -chlor-chalkon,
 $(CH_3O)_2C_6H_3.CO.CCl:CH.C_6H_5$.

In eine Lösung von 2.6 g ω -Brom-acetoveratron und 1 g Benzaldehyd in 50 ccm Eisessig wird trocknes Salzsäure-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung färbt sich zuerst violett und dann dunkelbraun. Nach 10-tägigem Stehen wird in viel Wasser gegossen und die hierbei ausfallenden, hellrosa gefärbten Flocken nach dem Trocknen aus verd. Pyridin umkristallisiert. Große, wasserhelle Würfel vom Schmp. 108—109°.

0.1664 g Sbst.: 0.4128 g CO_2 , 0.0776 g H_2O .
 $C_{17}H_{15}O_3Cl$. Ber. C 67.55, H 4.97.
Gef. » 67.65, » 5.22.

α -[4-Dimethylamino-benzal]- α -chlor-aceton,
 $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:CCl.CO.CH_3$.

In eine Lösung von 15 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 9 g Chlor-aceton in 40 ccm Eisessig wird trocknes Salzsäure-Gas bis zur Sättigung eingeleitet und die dunkel gefärbte Flüssigkeit in verschlossener Flasche vier Tage stehen gelassen. Man gießt dann in ungefähr 2 l Wasser, wobei sich das ziegelrote Reaktionsprodukt in Flocken abscheidet. Man sammelt auf einem Saugfilter, preßt auf Ton ab und kocht mit Alkohol aus, hierbei geht das Dimethylamino-benzal-chlor-aceton in Lösung, während das Bis-*p*-dimethylaminobenzal-chlor-aceton ungelöst bleibt. Es scheidet sich meist in Form von rotbraunen Blättchen aus der alkoholischen Lösung aus und kann durch häufiges Umkristallisieren aus Alkohol und Verwendung von Tierkohle rein erhalten werden. Es bildet dann schön gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 115°. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, leicht in Benzol, sehr leicht in Aceton. Leichter gelingt die Reinigung des Rohproduktes, wenn man dasselbe in wenig konz. Schwefelsäure löst, die Lösung in viel Wasser gießt und soviel Soda zugibt, daß eben eine flockige Abscheidung erfolgt. Nach dem Absaugen, Trocknen und Umkristallisieren aus Alkohol entstehen dieselben gelben Blättchen vom Schmp. 115°, verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure lösen es farblos.

0.2273 g Sbst.: 0.5374 g CO_2 , 0.1360 g H_2O . — 0.1996 g Sbst: 11.2 ccm N (16°, 743 mm). — 0.2013 g Sbst.: 0.1260 g AgCl. — 0.2068 g Sbst.: 0.1300 g AgCl.

$C_{12}H_{14}NOCl$. Ber. C 64.45, H 6.3, N 6.3, Cl 15.7.
Gef. » 64.50, » 6.7, » 6.5, » 15.5, 15.55.

Das Semicarbazon, $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CCl.C}(\text{CH}_3):\text{N.NH.CO.NH}_2$ entsteht, wenn man 2 g [*p*-Dimethylamino-benzal]-chlor-aceton in essigsaurer Lösung mit einer Lösung von 1 g Semicarbazid-Chlorhydrat in möglichst wenig Wasser und der berechneten Menge alkoholischem Kaliumacetat versetzt. Nach einem Stehen scheidet sich das entstandene Semicarbazon als fast farbloses Krystallmehl ab, das, aus Eisessig umkristallisiert, den Schmp. 202—203° besitzt.

0.1304 g Sbst.: 24.0 ccm N (22°, 735 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{OClN}_4$. Ber. N 20.00. Gef. N 20.05.

Das Phenyl-hydrazon, $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CCl.C}(\text{CH}_3):\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$, wurde durch Kochen einer Lösung von 1 g [*p*-Dimethylamino-benzal]-chlor-aceton und 1 g Phenyl-hydrazin in 15 ccm Alkohol erhalten. Nach 20 Min. langem Kochen scheidet sich das Hydrazon aus der Lösung als lichtgelber Niederschlag ab, welcher sofort abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert werden muß. Es bildet dann feine, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 206—208°, welche sehr leicht zersetzt sind.

0.1307 g Sbst.: 16.7 ccm N (21°, 735 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. N 13.40. Gef. N 13.96.

Das α, α' -Bis-[*p*-dimethylamino-benzal]- α -chlor-aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CCl.CO.CH:CH.C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2$, entsteht, wie oben angeführt, neben dem [*p*-Dimethylamino-benzal]-chlor-aceton als der in Alkohol unlösliche Teil des Einwirkungsproduktes von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Chlor-aceton. Man kann es aber auch erhalten, wenn man 1 g [*p*-Dimethylamino-benzal]-chlor-aceton mit 0.5 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in 30 ccm Alkohol löst und zu dieser Lösung 5 ccm 30-proz. Natronlauge zugibt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot, und nach einem Schütteln scheidet sich das Kondensationsprodukt als roter, krystallinischer Niederschlag ab. Es ist in Alkohol fast unlöslich, sehr schwer löslich in Äther, leicht in heißem Benzol und Trichlor-äthylen, sehr leicht in Aceton. Von Säuren wird es farblos gelöst. Es läßt sich am vorteilhaftesten aus einer Mischung gleicher Teile Benzol und absolut. Alkohol umkristallieren. Schmp. 225°.

0.1632 g Sbst.: 0.4280 g CO_2 , 0.1000 g H_2O . — 0.1600 g Sbst.: 11.7 ccm N (19°, 730 mm). — 0.1627 g Sbst.: 0.0682 g AgCl .

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{OClN}_2$. Ber. C 71.08, H 6.49, N 7.90, Cl 10.00.

Gef. ▶ 70.86, ▶ 6.86, ▶ 8.28, ▶ 10.37.

p-Dimethylamino- α, α' -dibenzal- α -chlor-aceton,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CCl.CO.CH:CH.C}_6\text{H}_5$,

erhältlich aus 2 g [*p*-Dimethylamino-benzal]-chlor-aceton, 1 g Benzaldehyd, 20 ccm Alkohol und 5 ccm 30-proz. Natronlauge als dunkelroter Niederschlag: dunkel ziegelrote Blättchen aus Alkohol-

Benzol vom Schmp. 150—151°, löslich in kaltem Benzol und Aceton, dagegen in Äthyl- und Methylalkohol erst beim Kochen, schwer in Äther. Es zeigt tief orangerote Halochromie, verd. Mineralsäuren lösen es farblos.

0.1315 g Sbst.: 0.3354 g CO₂, 0.0675 g H₂O.
 $C_{19}H_{18}ONCl$. Ber. C 73.10, H 5.7.
 Gef. » 73.40, » 5.7.

α -[*p*-Dimethylamino-benzal]- α' -piperonal- α -chlor-aceton,
 $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:CCl.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2CH_2$,

entsteht in gleicher Weise aus 1 g [*p*-Dimethylamino-benzal]-chlor-aceton, 0.5 g Piperonal, 20 ccm Alkohol und 5 ccm 30-proz. Natronlauge als orangeroter Niederschlag, der, aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert, ebenso gefärbte Blättchen vom Schmp. 186.5° liefert. Leicht löslich in siedendem Aceton und Benzol, schwer in siedendem Äthyl- und Methylalkohol, sehr schwer in heißem Äther. Mit konz. Schwefelsäure zeigt es eine tief dunkelviolette Halochromie, verdünnte Mineralsäuren lösen es farblos.

0.1645 g Sbst.: 0.4028 g CO₂, 0.0766 g H₂O.
 $C_{20}H_{18}O_3NCl$. Ber. C 67.5, H 5.1.
 Gef. » 67.2, » 5.2.

Stuttgart, Juni 1922, Laboratorium für organ. u. pharm. Chemie, Techn. Hochschule.

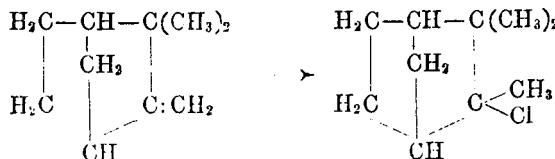
277. Hans Meerwein und Konrad van Emster: Über die Gleichgewichts-Isomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat.

(Mitbearbeitet von Jacob Joussen.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 30. Juni 1922.)

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen¹⁾), daß bei der vorsichtigen Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Camphen zunächst das wahre HCl-Anlagerungsprodukt, das tertiäre, bisher unbekannte Camphen-chlorhydrat entsteht:



¹⁾ B. 53, 1815 [1920].